

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(10) DE 195 23 140 A 1

(51) Int. Cl. 6:

G 01 J 3/36

G 01 J 3/20

G 01 N 21/25

(21) Aktenzeichen: 195 23 140.6

(22) Anmeldetag: 28. 6. 95

(43) Offenlegungstag: 2. 1. 97

(71) Anmelder:

SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS  
Gesellschaft für analytische Meßgeräte mbH, 47533  
Kleve, DE

(72) Erfinder:

Falk, Heinz, Prof. Dr., 47533 Kleve, DE; Friedhoff,  
Paul K., 47533 Kleve, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 34 03 372 C1  
DE 34 46 726 A1  
US 51 73 748  
US 49 25 305  
EP 03 82 908 A2  
EP 03 40 915 A2

JONES, Dianna G.: Photodiode Array Detectors in  
UV-VIS Spectroscopy: Part I. In: Analytical  
Chemistry, Vol. 57, No. 9, Aug. 1985, S.1057 A, S.1058

A, 1060 A, 1062 A, 1064 A, 1066 A, 1068 A, S.1070 A,  
1073 A;

SAUTER, G.: Ein Spektrometer für den visuellen  
Spektralbereich mit einem Photodioden-Array als  
Empfänger. In: PTB-Mitteilungen 92, 1/82, S.17- S.22;  
SCHLEMMER, H.H., MÄCHLER, M.: Diode array  
spectrometer: an optimised design. In:  
J.Phys.E:Sci.Instrum., Vol.18, 1985, S.914- S.919;

(54) Mehrkanal-Spektrometer mit Zeilensensor

(57) Zur Verbesserung der spektralen Auflösung und des  
Nachweisvermögens von Zeilensensoren in Form linearer  
Empfänger-Arrays mit im wesentlichen quadratischen Foto-  
empfängern werden die Längsachsen der Arrays gegenüber  
der Dispersionsrichtung des verwendeten Spektrometers  
geneigt. Der betreffende Neigungswinkel wird derart ge-  
wählt, daß etwa Hundert einzelne Fotoempfänger von einer  
Spektrallinie beaufschlagt werden und deren Meßsignale zu  
einem Meßwert mit ausreichendem Signal-zu-Rauschver-  
hältnis elektronisch zusammengefaßt werden können.  
Die Intensität der spektralen Umgebung der Spektrallinie  
wird simultan ebenfalls gemessen.

DE 195 23 140 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10.96 602 001/433

4/26

DE 195 23 140 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein optisches Spektrometer mit einem linearen Empfänger-Array vorzugsweise zur Anwendung in der analytischen Spektrometrie.

Das optische Mehrkanal-Spektrometer soll einerseits die simultane Messung von einer oder mehreren Spektrallinien nebst deren spektraler Nachbarschaft zu messen gestatten, andererseits auch eine genügende Meßempfindlichkeit besitzen um auch noch kleine Strahlungsintensitäten erfassen zu können.

Es ist bekannt, daß neben den bereits seit längerer Zeit zum Strahlungsnachweis verwendeten Fotovervielfächern auch lineare Empfänger-Arrays verwendet werden. Letztere bestehen aus einer Vielzahl einzelner nebeneinander angeordneter Halbleiter-Fotoempfänger. In den üblichen Anordnungen fällt die vom Array gebildete Achse mit der Dispersionsrichtung des Spektrometers zusammen. Diese Anordnung hat jedoch den Nachteil, daß nur wenige Fotoempfänger eine gegebene Spektrallinie und deren Nachbaregebiete überdecken, wodurch die Entfaltung des Linienprofils systematische Fehler aufweist. Darüberhinaus treten zusätzliche Linienverbreiterungen auf, da die Fokalkurven der Spektrometer über die Länge des Arrays erhebliche Krümmungen besitzen.

Ein zusätzlicher Nachteil ist eine zum Nachweis sehr kleiner Strahlungsintensitäten nicht ausreichende Empfindlichkeit. Um diesen Nachteil auszugleichen, werden sehr lichtstarke Spektrometer verwendet, deren lineare Dispersion für zahlreiche analytische Anwendungen nicht ausreicht oder die Empfänger-Arrays müssen auf tiefe Temperaturen abgekühlt werden.

Weiterhin werden Empfänger-Arrays mit rechteckigen Fotoempfängern verwendet (P.S.C Van der Plas, E. Uitbeijerse, N.T.C. De Loos-Vollebregt und L. De Galan, Spectrochimica Acta 42 B, 1027 (1987)). Die lichtempfindliche Fläche derartiger Arrays beträgt senkrecht zu deren Längenausdehnung einige mm bei einer Breite von ca. 10 µm.

Als spezielle Bauelemente mit relativ geringen hergestellten Stückzahlen sind Arrays mit rechteckigen Fotoempfängern erheblich teurer als solche mit quadratischen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde in einem optischen Spektrometer mit hoher spektraler Auflösung im Bereich von  $10^4$  bis  $10^5$  ungekühlte Array-Empfänger zum Nachweis kleiner Strahlungsintensitäten einsetzen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein optisches Spektrometer, z. B. in Paschen-Runge-Aufstellung eines Konkavgitters, mit einer Längsausdehnung des Eintrittsspaltes und damit der Ausdehnung seiner spektralen Bilder in der Fokalfläche von typisch größer 5 mm verwendet wird, und ein Empfänger-Array in der Fokalfläche angeordnet ist, dessen Längsachse mit der Dispersionsrichtung einen Winkel größer als  $45^\circ$  bildet.

Zur Erweiterung des erfaßbaren Spektralbereiches können auch mehrere gegeneinander versetzte Empfänger-Arrays und/oder mehrere alternativ von der zu untersuchenden Strahlungsquelle beaufschlagte Eintrittsspalte verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung hat den Vorteil, daß mit zunehmendem Winkel ( $\alpha$ ) zwischen der Array-Achse und der Dispersionsvorrichtung die Zahl der einzelnen Fotoempfänger zunimmt, welche von einer gegebenen Spektrallinie beaufschlagt werden. Die zuge-

hörigen Meßsignale dieser Fotoempfänger werden rechentechnisch zusammengefaßt, wodurch sich eine etwa mit der Quadratwurzel aus der jeweiligen Anzahl der zusammengefaßten Meßsignale zunehmende Verbesserung des Nachweisvermögens ergibt. Die Wahl des Winkels  $\alpha$  gestattet eine Anpassung des von einem Empfänger-Array erfaßten Spektralbereiches an die jeweils vorhandene kleinste Strahlungsintensität.

Die Erfindung ermöglicht nicht nur den Ersatz der gegenwärtig häufig angewandten Kombination von Austrittsspalt und Fotovervielfacher durch ein Element, sondern zugleich die simultane Messung des Linienprofils und seiner spektralen Umgebung mit ausreichend kleiner Schrittweite. Aufgrund der geringen in Dispersionsrichtung vom Array genutzten Länge der Fokalkurve wirkt sich deren Krümmung nicht verbreiternd auf das Linienprofil aus.

Die Erfindung soll nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden. Fig. 1 zeigt ein Mehrkanal-Spektrometer mit Eintrittsspalt (1), durch den die zu analysierende Strahlung (3) auf das Konkav-Ausgangsgitter (4) fällt. Letzteres befindet sich gemeinsam mit dem Eintrittsspalt (1) und Empfänger-Array (6) auf dem Rowland-Kreis (2). Die Fokalfläche des Spektrometers, welche den Rowland-Kreis enthält, ist aus einer Richtung radial zum Rowland-Kreis gesehen, im unteren Teil (10) der Fig. 1 dargestellt.

Die vom Gitter (4) gebeugten Strahlen (5) erzeugen die zu messenden Spektrallinien (9). Letztere beaufschlagen die drei Empfänger-Arrays (6, 7, 8), welche typischerweise einige Tausend Fotoempfänger enthalten.

Je nach Wahl des Winkels  $\alpha$  und der Breite der Spektrallinie (9) werden ca. 20 bis einige Hundert Fotoempfänger durch eine Spektrallinie bestrahlt. Die Signale dieser Fotoempfänger werden dann elektronisch zusammengefaßt, was jedoch in Fig. 1 zur Vereinfachung nicht dargestellt ist.

## Patentansprüche

1. Optisches Mehrkanal-Spektrometer vorzugsweise ein Konkavgitterspektrometer in Rowland-Aufstellung mit einem linearen Empfänger-Array (8), letzteres bestehend aus einer Vielzahl von nebeneinander angeordneten im wesentlichen quadratischen Fotoempfängern, wobei die lineare Ausdehnung der Spektral-Verteilung senkrecht zur Dispersionsrichtung des Mehrkanal-Spektrometers wesentlich größer als die Breite eines einzelnen Fotoempfängers ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Empfänger-Array auf oder nahe der Fokalfläche des Spektrometers (10) angeordnet ist, und die Längsachse des Arrays einen Winkel von mehr als  $45^\circ$  gegenüber der Dispersionsrichtung des Spektrometers bildet.

2. Optisches Mehrkanal-Spektrometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Empfänger-Array (8) an einer Justierzvorrichtung befestigt ist, mit welcher der Winkel zwischen der Längsachse des Empfänger-Arrays und der Dispersionsrichtung des Spektrometers variiert werden kann.

3. Optisches Mehrkanal-Spektrometer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein weiteres Empfänger-Array (8) vorhanden ist, welches auf oder nahe der Fokalfläche (10) des Mehrkanal-Spektrometers im wesentlichen

parallel zum ersten Empfänger-Array angeordnet, insbesondere derart senkrecht zur Dispersionsrichtung dagegen versetzt ist, daß jeweils mindestens ein einzelner Fotoempfänger des ersten und des benachbarten Empfänger-Arrays von Strahlung der gleichen Wellenlänge des Mehrkanal-Spektrometers beaufschlagt werden.

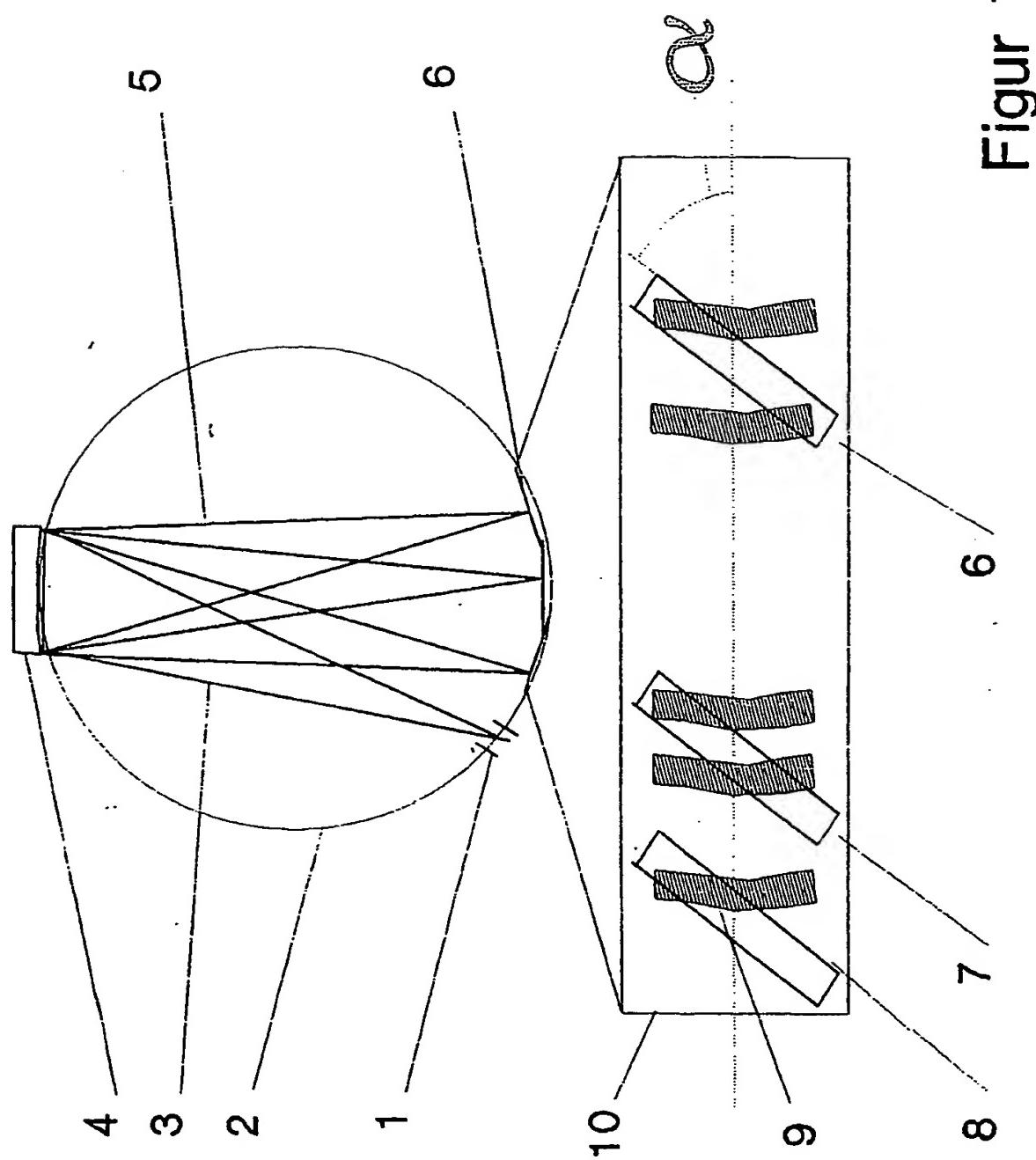
4. Optisches Mehrkanal-Spektrometer nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Meßsignale der ein interessierendes Wellenlängenintervall überdeckenden Fotoempfänger in geeigneter Weise rechentechnisch zusammengefaßt und das Signal-zu-Rauschverhältnis der zusammengefaßten Meßsignale gegenüber dem der einzelnen Meßsignale erhöht wird.

5. Optisches Mehrkanal-Spektrometer nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu dem ersten Eintrittsspalt (1) mindestens ein zweiter Eintrittsspalt im Spektrometer vorhanden ist, dessen Winkelposition gegen die Gitternormale von der des ersten Eintrittspaltes verschieden ist und der alternativ von der zu messenden Strahlungsquelle beaufschlagt wird, wodurch sich die von den Empfänger-Arrays erfaßten Spektralbereiche unterscheiden wenn der erste oder ein anderer Eintrittsspalt benutzt wird.

6. Optisches Mehrkanal-Spektrometer nach Anspruch 1 bis 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß durch mathematische Ausgleichsrechnungen aus den Meßsignalen der eine Spektrallinie und deren spektrale Umgebung überdeckenden Fotoempfängern, die die Spektrallinie charakterisierenden Größen, wie die Lage des Maximums relativ zu den Fotoempfängern, die maximale Intensität und die Halbwertbreite sowie die Intensität des der Spektrallinie benachbarten kontinuierlichen oder linienhaften Spektrums, ermittelt werden.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



Figur 1